19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

① Offenlegungsschrift① DE 3840772 A1



DEUTSCHES PATENTAMT

21) Aktenzeichen:

P 38 40 772.8

② Anmeldetag: 3, 12, 88

4 Offenlegungstag: 7. 6.90

(51) Int. CI. 5:

C07F17/00

C 07 C 11/02 C 07 C 11/06 C 07 C 13/02

C 07 C 11/12 C 07 C 2/34 C 07 C 2/38

C 07 C 2/42

B 01 J 31/22

C 08 F 4/64 B 01 J 23/42

// B01J 27/10, C08F 4/58,4/642,

4/646

(71) Anmelder:

6

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Antberg, Martin, Dr., 6238 Hofheim, DE; Böhm, Ludwig, Dr., 6234 Hattersheim, DE; Rohrmann, Jürgen, Dr., 6237 Liederbach, DE



(9) Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Metallocenkatalysatorkomponente

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Metallocenkatalysatorkomponente aus einem geeignet substituierten Metallocen der 4. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und einem Poly(methylhydrogensiloxan) unter Mitwirkung eines Katalysators. Die Metallocenkomponente und ein geeignetes Aluminoxan lassen sich als Katalysator zur Polymerisation von 1-Olefinen, cyclischen Olefinen, Diolefinen und cyclischen Diolefinen verwenden.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von heterogenen Metallocenkataly satorkomponenten unter Verwendung von Poly(methylhydrogensiloxan).

Metallocene von Übergangsmetallen sind als Katalysatorkomponenten bekannt (vgl. US 45 22 982, U. 45 42 199, EP 1 28 045). Zusammen mit Aluminoxanen bilden sie homogene Übergangsmetall-Katalysatorer welche in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich sind. Diese Katalysatoren sind sehr aktiv Lösliche Katalysatoren sind nachteilig, wenn sie in bestehenden technischen Anlagen eingesetzt werden soller da diese in der Regel für die Verwendung von heterogenen Katalysatorsystemen eingerichtet sind. Es war dahe wünschenswert. Metallocen-Katalysatoren zu finden, welche als unlösliche Feststoffe in Form einer Suspensior verwendet werden können.

Bekannt sind Metallocen-Katalysatoren, bei welchen eine Zirkonocen- oder Titanocenkomponente und eir Aluminoxan gemeinsam aus einer Lösung auf einen silikatischen Träger aufgebracht werden (vgl. EP 2 06 794) Dieses Katalysatorsystem ist indessen wenig aktiv. Außerdem sind die Katalysatorkomponenten nicht ausreichend fest auf dem Träger verankert und können somit während der Polymerisation extrahiert werden.

Außerdem ist bekannt, daß Silyletherreste enthaltende Metallocenverbindungen unter Bildung von Siloxanbrucken auf silikatische Träger aufgebracht werden können (vgl. DE 37 18 888). Dafür ist es notwendig, dem Tragermaterial durch mehrstündiges Trocknen bei einer Temperatur von maximal 800°C adsorptiv gebundenes Wasser zu entziehen. Somit wird ein bestimmter Hydroxylgruppengehalt eingestellt, welcher analytisch mit n-Butylmagnesiumchlorid bestimmt wird. Der so konditionierte Träger muß unter Luft- und Wasserausschluß unter Inertgas gelagert werden.

Es wurde nun gefunden, daß die obengenannten Nachteile vermieden werden können, wenn man eit 🕥 geeignet substituierte Metallocenverbindung unter Hydrosilylierungskatalyse mit einem Poly(methylhydroge siloxan) umsetzt.

Die Erfindung betrifft somit das in den Ansprüchen beschriebene Verfahren.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen heterogenen Metallocenkatalysatorkomponente werden Verbindun-

$$R_1 = \{C_P R_1^{\dagger} , ..., R_m^{4} \}_{1},$$

$$R_2 = \{C_P R_1^{\dagger} , ..., R_m^{5} \},$$

$$\{C_P R_1^{\dagger} , ..., R_m^{5} \},$$

oder der Formel II

verwendet.

35

M1 Titan, Zirkonium oder Hafnium, vorzugsweise Zirkonium ist und

Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet,

R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁ - C₁₀-Alkylgruppe, eine $C_1 - C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Arylalkylgruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Arylgruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Aryloxygruppe, vorzugsweise eine Alkylgruppe oder ein Halogenatom, insbesondere ein Chloratom. R¹ und R² können auch miteinander verknüpft sein und mit M¹ einen Metallocyclus bilden,

 R^3 bedeutet ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Arylgruppe, eine $C_1 - C_{20}$ -Arylalkylgruppe, eine $C_1 - C_{10}$ -Fluoralkylgruppe oder einen Organometallrest wie $C_1 - C_{10}$ -Trialkylsilyl, $C_6 - C_{10}$ -Aryl- $C_1 - C_{10}$ -dialkylsilyl, $C_1 - C_{10}$ -Alkyl- $C_6 - C_{10}$ -diarylsilyl oder $C_6 - C_{10}$ -Triarylsilyl, R^3 ist vor-

zugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, insbesondere ein Wasserstoffatom, R^4 und R^5 sind gleich oder verschieden und bedeuten eine $C_2 - C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $C_8 - C_{12}$ -Alkenylarylgruppe, eine $C_2 - C_{10}$ -Alkenoxygruppe, eine $C_2 - C_8$ -Alkenyl- $C_1 - C_8$ -dialkylsilylgruppe, eine $C_2 - C_8$ -Alkenyl- $C_6 - C_{10}$ -dialkylsilylgruppe oder eine $C_2 - C_8$ -Alkenyl- $C_1 - C_8$ -alkyl- $C_6 - C_{10}$ -arylsilylgruppe, R^4 und R^5 sind vorzugsweise eine $C_2 - C_{10}$ -Alkenylgruppe oder eine $C_2 - C_8$ -Alkenyl- $C_1 - C_8$ -dialkylsilylgruppe,

R⁶ und R⁷ sind gleich oder verschieden und bedeuten einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest. wobei die genannten Fünfringe mit M1 eine Sandwichstruktur bilden können. R6 und R7 sind vorzugsweise Indenvireste.

 R^8 und R^9 sind gleich oder verschieden, bedeuten Substituenten der genannten Fünfringe R^6 und R^7 in 3-Stellung

und sind eine C_2-C_{10} -Alkenylgruppe oder ein Organometallrest wie beispielsweise eine C_2-C_{10} -Alkenyl- C_1-C_{10} -dialkylsilylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkenyl- C_2-C_{10} -dialkylsilylgruppe, eine C_2-C_{10} -Alkenyl- C_6-C_{10} -diarylsilylgruppe oder eine C_6-C_{10} -Aryl- C_2-C_{10} -dialkenylsilylgruppe, bevorzugt sind eine Alkenyloder Alkenyldialkylsilylgruppe, insbesondere eine Butenyl- oder Alkyldimethylsilylgruppe, R^{10} hat die in den Formeln III – VII dargestellte Bedeutung

wobei

M² Silizium, Germanium oder Zinn, vorzugsweise Silizium ist und

 R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, eine $C_1 - C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Arylgruppe, eine $C_6 - C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine $C_7 - C_{20}$ -Arylalkylgruppe bedeuten, vorzugsweise eine Dialkylsilyl- und eine 1,2-Alkandiylgruppe, insbesondere eine Dimethylsilylgruppe oder 1,2-Ethandiylgruppe bedeuten,

R¹¹ und R¹² oder R¹³ und R¹⁴ können unter Bildung spirocyclischer Systeme wie

miteinander verknüpft sein, ebenso wie R11 und R13 oder R12 und R14 folgendes Ringsystem

ausbilden können,

x ist null oder 1, vorzugsweise null,

m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten eine Zahl von null bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1.

Beispiele für geeignete Metallocenverbindungen der Formel I sind

$$CI_{2}Zr \left[\begin{array}{c} S_{1}(CH_{2}CH = CH_{2})(CH_{3})_{2} \\ \\ S_{2}(CH_{3}CH = CH_{3})(CH_{3})_{2} \end{array} \right]$$
(I-1)

$$\operatorname{Cl}_{2}\operatorname{Zr}\left[\left(\begin{array}{c} \\ \\ \end{array}\right) - \operatorname{Si}(\operatorname{CH}_{2}\operatorname{CH} = \operatorname{CH}_{2})(\operatorname{CH}_{3})_{2}\right]_{2}$$

$$(1-2)$$

15

20

25

30

35

45

50

DE 38 40 772 AT

$$Cl_2Zr$$
 $\left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array}\right]$ $(CH_2)_2CH = CH_2$ (1-3)

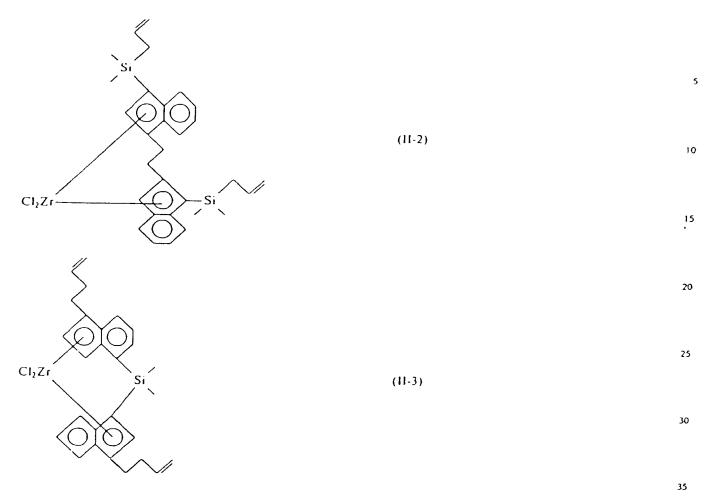
$$CI_2Zr$$
 $\left[\bigcirc CH_2Si(CH = CH_2)(CH_3)_2 \right]$, (1-4)

$$Cl_2Zr$$
 $\left[CH_2 CH_2 CH_3 CH = CH_2 CH_3 CH_3 \right]_2$ (I-5)

$$CI_2Zr$$
 $\left[\bigcirc S_1(CH = CH_2)(CH_3)_2 \right]_2$ (I-6)

$$CI_{2}Zr \left[\begin{array}{c} Si(CH_{2}CH = CH_{2})(CH_{3})_{2} \\ \\ Si(CH_{2}CH = CH_{2})(CH_{3})_{2} \end{array} \right]_{2}$$
(1-7)

Beispiele für geeignete Metallocenverbindungen der Formel II sind



Die Metallocene enthalten mindestens zwei olefinische Funktionen, welche in einer Hydrosilylierungsreaktion, katalysiert mit einer Verbindung der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, beispielsweise Osmium, Iridium und Platin, vorzugsweise mit Platin, insbesondere mit Hexachloroplatinsäurehexahydrat, mit einem Poly(methylhydrogensiloxan), beispielsweise

 $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)HO]_35Si(CH_3)_3$.

zu einem heterogenen Polymerisationskontakt nach folgendem Schema weiterreagieren:

55

40

45

50

$$CH_1 = -\langle Q \rangle R^1$$

$$S_1 = O - S_1 + O - S_1 (CH_1)_1 + M^1$$

$$R^2$$

Zur Heterogenisierung wird das Metallocen in einem Lösemittel, beispielsweise einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, beispielsweise Pentan oder Cyclohexan oder in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, beispielsweise Toluol oder Xylol, oder in einem Ether, beispielsweise Diethylether, gelöst, das Poly(methylhydrogensiloxan) und der Hydrosilylierungskatalysator hinzugegeben und das Gemisch 5 bis 120 min, vorzugsweise 10 bis 30 min auf 20 bis 90°C, vorzugsweise 30 bis 80°C erwärmt. Daraufhin bildet sich ein grauer Niederschlag, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird.

Der Reaktionsverlauf läßt sich IR-spektroskopisch aufgrund der C = C- und Si – H-Schwingungsbande verfolgen. Der erfindungsgemäß erhaltene Heterogenkontakt kann zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel

$$R^{15} - CH = CH_2$$
.

35

40

45

65

worin R¹⁵ Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, beispielsweise Ethylen, Propylen oder 4-Methylpenten (1) bedeutet, verwendet werden.

Außerdem kann der Kontakt auch zur Polymerisation von cyclischen Olefinen, wie beispielsweise Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Diolefinen und cyclischen Diolefinen eingesetzt werden.

Dabei wird zur Polymerisation neben dem Metallocen ein Aluminoxan als Cokatalysator, dessen Synthese bekannt ist, verwendet.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung erläutert werden.

Beispiel 1

Zu 1,3 g (32,41 mMol) Kaliumhydrid in 20 cm³ THF wurden bei Zimmertemperatur 2,89 g (24,04 mMol) C₃H₄—(CH₂)₂CH = CH₂ in 50 cm³ THF gelöst, innerhlb von 3 h zugetropft und der Ansatz anschließend über Nacht gerührt. Unumgesetztes Kaliumhydrid wurde abfiltriert, mit kleinen Portionen Ether gewaschen, im Vakuum getrocknet und ausgewogen. Es waren 0,78 g (19,45 mMol).

12,95 mMol K $\{C_5H_4-(CH_2)_2CH-CH_2\}$ waren entstanden.

Die absiltrierte Cyclopentadienid-Lösung wurde innerhalb von 1,5 h zu einer Suspension von 2,46 g (6,52 mMol) CLZr(THF)₂ in 20 cm³ THF bei -10°C zugetropft. Nach 4 h Rühren bei Zimmertemperatur wurde der Ansatz filtriert, das Filtrat eingedampst und der Rückstand mit einem Kohlenwasserstoff extrahiert. Nach Einengen der vereinigten Extrakte wurde der bei -40°C gebildete Niederschlag abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.5 g (3.75 mMol \triangle 57%) Cl₂ZrfC₅H₄-(CH₂)₂CH = CH₂]₂

Die Verbindung zeigte ein der Erwartung entsprechendes ¹H-NMR-Spektrum und eine korrekte Elementaranalyse.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden in Abänderung 0,87 g (21,69 mMol) Kaliumhydrid und 3,56 g (21,67 mMol) $C_3H_4-Si(CH_3)_2CH_2CH=CH_2$ eingesetzt. Der Umsatz von Kaliumhydrid war vollständig

DF 3840,772 A1

und die Menge Cl₄Zr(THF)₂ betrug 4,08 g (10,82 mMol).

Ausboute: 2,44 g (4,99 mMol \triangle 46%) Cl₂Zr(C₅H₄-Si(CH₃)₂CH₂CH = CH₂h

Die Elementaranalyse und das ¹H-NMR-Spektrum entsprachen den Erwartungen.

Beispiel 3

Es wurden 10,16 g (22,35 mMol) 1,2-[1,1'Bis(3-allyldimethylsilylindenyl)ethan in 100 cm³ THF gelöst und 27,95 cm³ einer 1,6-n-Butyllithium-Hexan-Lösung (44,72 mMol) bei Zimmertemperatur innerhalb von 2 h zugetropft. Nach 4 h Rühren bei ca. 60°C wurde der Ansatz eingedampft, der Rückstand in einem Kohlenwasserstoff suspendiert, filtriert, gewaschen, getrocknet und ausgewogen. Es waren 9,39 g (20,12 mMol \triangle 94%) Dilithiumsalz entstanden.

Das Dilithiumsalz wurde in 100 cm³ Toluol suspendiert und bei Zimmertemperatur innerhalb 2 h 8,2 g (21,74 mMol) Cl₄Zr(THF)₂ in 100 cm³ THF zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde der Ansatz eingedampft, der Rückstand mit einem Kohlenwasserstoff extrahiert, filtriert und die vereinigten Filtrate eingedampft.

Ausbeute: 5 g (8,13 mMol △ 40%) Ethylen-bis[1-(3-allyldimethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid

Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse.

Beispiel 4

0,98 g (2 mMol) der Verbindung mit der Formel I-2 wurden in 12 cm³ Toluol gelöst, 0,52 g (0,23 mMol) Poly(methylhydrogensiloxan) und 0,02 g H₂PtCl₆ · 6 H₂O hinzugefügt. Nach wenigen Minuten Erwärmung der Mischung bildete sich eine dunkelgraue, feste Phase. Die überstehende Lösung zeigte im IR-Spektrum keine Si-H-Schwingungsbande mehr. Daher wurde der Niederschlag abgetrennt, gründlich mit Toluol gewaschen, um eventuell unumgesetzten, adsorptiv gebundenen Komplex zu entfernen. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet. Der elementaranalytisch untersuchte Rückstand enthielt 10,2% Zr.

Beispiel 5

Es wurde analog Beispiel 4 gearbeitet, jedoch wurden in Abänderung 0,83 g (1,70 mMol) der Verbindung mit der Formel I-2, 0,45 g (0,20 mMol) Poly(methylhydrogensiloxan) und 0,21 g H₂PtCl₆ · 6 H₂O eingesetzt. Der elementaranalytisch untersuchte Rückstand enthielt 8,4% Zr.

Beispiel 6

Es wurde analog Beispiel 4 gearbeitet, jedoch wurden in Abänderung 1,2 g (3 mMol) der Verbindung mit der Formel I-3, 0,74 g (0,33 mMol) Poly(methylhydrogensiloxan) und 0,15 g H_2 PtCl₆ - 6 H_2 O eingesetzt. Der elementaranalytisch untersuchte Rückstand enthielt 9,3% Zr.

Beispiel 7 Polymerizacia

20

25

30

35

40

45

50

55

65

In einem 1,5-dm³-Stahlautoklav wurden 900 cm³ einer Dieselölfraktion (Kp = 100 – 120°C) vorgelegt und auf 70°C aufgeheizt. Der Reaktor wurde mit einer toluolischen Lösung von 0,25 g Methylaluminoxan und 0,01 mMol des heterogenen Kontaktes aus Beispiel 4 beschickt. Dann wurde Ethylen bis zu einem Enddruck von 7 bar aufgepreßt und 2 h polymerisiert. Die Katalysatorreste in der Suspension wurden mit wäßriger HCl zersetzt. Das Polymere wurde isoliert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Man erhielt 5,1 g Polyethylen. Dies entspricht einer Aktivität von 255 g Polymer/mMol Zr h (weitere Daten in der Tabelle).

Beispiel 8

In einem 1,5-dm³-Stahlautoklav wurden 600 cm³ einer Dieselölfraktion (Kp = 100 – 120°C) und 300 cm³ Cyclopenten vorgelegt und auf 60°C aufgeheizt. Der Reaktor wurde mit einer toluolischen Lösung von 0,25 g Methylaluminoxan und 0,01 mMol des heterogenen Kontaktes aus Beispiel 4 beschickt. Nach Aufpressen von Ethylen bis 7 bar wurde der Ansatz 2 h polymerisiert. Die Polymer-Lösung wurde in die doppelte Menge einer Methanol/Aceton-Mischung gegeben. Das ausgefallene Ethylen-Cyclopenten-Copolymer wurde isoliert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 4,2 g, entsprechend einer Aktivität von 210 g Polymer/mMol Zr · h (weitere Daten in der Tabelle).

Beispiel 9

In einem 1,5-dm³-Stahlautoklav wurden 900 cm³ Cyclopenten vorgelegt und mit 0,25 g Methylaluminoxan und 0,01 mMol des heterogenen Kontaktes aus Beispiel 4 beschickt. Nach 2stündiger Polymerisation des Ansatzes bei 60°C wurde die Polymer-Lösung wie in Beispiel 8 aufgearbeitet. Die Ausbeute an Polymer betrug 1,6 g,

entsprechend einer Aktivität von 80 g Polymer/mMol Zr + h (weitere Daten in der Tabelle). Beispiele 10 und 11 wurden entsprechend den Angaben in der Tabelle durchgeführt.

Tabelle Polymerisationsdaten der Beispiele 7–11

| 10 | Bsp. | Monomere | Katalysator/ Cokatalysator | Polymerisation nach Beispiel | Temp. °C | Aus- beute g | VZ cm³/g | Mu/Mn | Einbau- rate Gew% |
|----|------|-------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------|-------------|-------|-------------------------|
| 15 | 7 | Ethylen | 0,01 mMol aus Bsp. 4/ 0,25 g MAO | 7 | 70 | 5,1 | 831 | _ | _ |
| | 8 | Ethylen/ Cyclopenten | 0.01 mMol aus Bsp. 4/ 0.25 g MAO | 8 | 60 | 4,2 | 150 | 3,3 | 15 . |
| | 9 | Cyclopenten | 0,01 mMol aus Bsp. 6/ 0,25 g MAO | 9 | 6 0 | 1,6 | 60 | 3,2 | _ |
| | 10 | Cycloocten | 0,01 mMol aus Bsp. 4/ 0,25 g MAO | 9 | 60 | 1,2 | 20 | 3,5 | _ |
| | 1 1 | Ethylen/ Cyclopenten | 0,01 mMol aus Bsp. 6/ 0,25 g MAO | 8 | 60 | 3,8 | 120 | 3,6 | 11 |

MAO - Methylaluminoxan

5

25

30

40

50

55

60

65

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Metallocenkatalysatorkomponente aus einem Metallocen der Formel I

oder der Formel II

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} \\
\downarrow \\
R^{0} \\
R^{1}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} \\
R^{2} \\
\downarrow \\
R^{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} \\
\downarrow \\
R^{2}
\end{array}$$

worin

M¹ Titan, Zirkonium oder Hafnium, ist und

Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet,

 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_7-C_{20} -Arylalkylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe oder eine C_6-C_{10} -Aryloxygruppe bedeuten, R^1 und R^2 auch miteinander verknüpft sein können und mit M^1 einen Metallocyclus bilden können,

R³ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_7-C_{20} -Arylalkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe oder einen Organometallrest wie C_1-C_{10} -Trialkylsilyl, C_6-C_{10} -Aryl- C_1-C_{10} -dialkylsilyl, C_1-C_{10} -Alkyl- C_6-C_{10} -diarylsilyl oder C_6-C_{10} -Triarylsilyl bedouter

 R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und eine C_2-C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_2-C_{12} -Alkenylarylgruppe, eine C_2-C_{10} -Alkenoxygruppe, eine C_2-C_8 -Alkenyl- C_1-C_8 -dialkylsilylgruppe, eine C_2-C_8 -Alkenyl- C_1-C_8 -alkyl- C_0-C_{10} -arylsilylgruppe bedeuten.

R⁶ und R⁷ gleich oder verschieden sind und einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest bedeuten, wobei die genannten Fünfringe mit M¹ eine Sandwichstruktur bilden können,

 R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind, Substituenten der genannten Fünfringe R^6 und R^7 in 3-Stellung sind und eine C_2-C_{10} -Alkenylgruppe oder Organometallreste bedeuten,

DE 38 40 772 A1

R10 die in den Formeln III - VII dargestellte Bedeutung hat

wobei

M² Silizium, Germanium oder Zinn ist und

 R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_7-C_{20} -Arylalkylgruppe bedeuten, R^{11} und R^{12} , R^{13} und R^{14} , R^{11} und R^{13} oder R^{13} oder R^{12} und R^{14} mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem ausbilden können,

x null oder 1 ist.

mund n gleich oder verschieden sind und eine Zahl von null bis 5 bedeuten, und einem Poly(methylhydrogensiloxan), dadurch gekennzeichnet, das das Verfahren mit einem Katalysator bei einer Temperatur von 20-90°C und innerhalb von 5-120 min durchgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Verbindung der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator H2PtCl6 · 6 H2O ist.

4. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten heterogenen Metallocenkatalysatorkomponente zusammen mit einem Aluminoxan zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel

$$R^{15}-CH-CH_2$$
,

worin

R¹⁵ ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe bedeutet, und zur Polymerisation von cyclischen Olefinen, Diolefinen und von cyclischen Diolefinen.

40

45

50

55

60

65

20

25

No. of the state o